

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-049179

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.CI.

C09D183/04

C09D171/02

H01L 21/312

H01L 21/316

(21)Application number : 11-177703

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 24.06.1999

(72)Inventor : KUROSAWA TAKAHIKO

KONNO KEIJI

HAYASHI EIJI

SHIODA ATSUSHI

YAMADA KINJI

GOTO KOHEI

(30)Priority

Priority number : 11153449 Priority date : 01.06.1999 Priority country : JP

(54) FILM-FORMING COMPOSITION, FORMATION OF FILM AND LOW-DENSITY FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film-forming composition capable of imparting a low density film excellent in dielectric constant characteristics and water absorbency characteristics and useful as an interlayer insulating film in semiconductor elements, etc., being an uniform coating film and excellent in CMP resistance, and also excellent in storage stability.

SOLUTION: This film-forming composition comprises (A) silane compounds composed of at least one kind selected from the group consisting of R₂R₃Si(OR₁)₂, R₂Si(OR₁)₃, and Si(OR₁)₄, and R₂s(R₁O)_{3-s}SiRSi(OR₁)_{3-t}R₂t (wherein R₁ to R₃ are each a monovalent organic group; R is a divalent organic group; s and t are each an integer of 0-1) or its hydrolyzate and/or condensation product, (B) a polyether represented by the general formula PEO_n-R' (wherein PEO is a polyethylene oxide unit; R' is a 5-30C monovalent organic group; n is an integer of 5-50) and (C) at least one kind selected from the group consisting of an alcohol-based solvent, a ketone-based solvent, an amide-based solvent and an ester-based solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-49179

(P2001-49179A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51) Int.Cl.
 C 09 D 183/04
 171/02
 H 01 L 21/312
 21/316

F I
 C 09 D 183/04
 171/02
 H 01 L 21/312
 21/316

テマコト*(参考)
 4 J 0 3 8
 5 F 0 5 8
 C
 G

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平11-177703

(22)出願日 平成11年6月24日(1999.6.24)

(31)優先権主張番号 特願平11-153449

(32)優先日 平成11年6月1日(1999.6.1)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004178

シェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 黒澤 孝彦

東京都中央区築地二丁目11番24号 シェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 今野 圭二

東京都中央区築地二丁目11番24号 シェイ
エスアール株式会社内

(74)代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 膜形成用組成物、膜の形成方法および低密度化膜

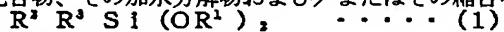
(57)【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜として有用な、誘電率特性、吸水性特性に優れ、塗膜が均一で、さらにCMP耐性に優れた低密度化膜が得られ、しかも貯蔵安定性にも優れる膜形成用組成物を提供すること。

【解決手段】 $R^2 R^3 Si (OR^1)_2, R^2 Si (OR^1)_3$ および $Si (OR^1)_4$ の群から選ばれた少なくとも1種と、 $R^2 s (R^1 O)_{3-s} Si R S i (OR^1)_{3-t} R^2 t$ ($R^1 \sim R^3$ は同一でも異なるてもよく、それぞれ1価の有機基、Rは2価の有機基を示し、sおよびtは0~1の整数である)、とを含有するシラン化合物、その加水分解物および/またはその縮合物、(B)一般式 $P E O n - R'$ (ただし、PEOはポリエチレンオキサイド単位、R'は炭素数5~30の1価の有機基、nは5~50の整数を示す)で表されるポリエーテル、ならびに(C)アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の溶媒、を含有する膜形成用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物、(A-2) 下記一般式(2)で表される化合物および(A-3) 下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種と、(A-4) 下記一般式(4)で表される化合物、とを含有するシラン化合物、その加水分解物および/またはその縮合物、



(R¹ ~ R³ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基、Rは2価の有機基を示し、sおよびtは0~1の整数である。)

(B) 一般式 P E O n - R' (ただし、P E Oはポリエチレンオキサイド単位、R'は炭素数5~30の1価の有機基、nは5~50の整数を示す)で表されるポリエーテル、ならびに

(C) アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (A) 成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、(A-4) 成分が(A-1) 成分、(A-2) 成分、(A-3) 成分および(A-4) 成分の総量に対して5~50重量%であり、かつ [(A-1) 成分の重量] < [(A-2) 成分の重量]、[(A-3) 成分の重量] < [(A-2) 成分の重量]、である請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 (C) 溶媒が、アルコール系溶媒および/またはケトン系溶媒である請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 請求項1~3いずれか1項記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法。

【請求項5】 請求項1~3いずれか1項記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、(B) 成分の分解温度未満の温度で加熱して(A) 成分を一部硬化させ、次いで上記(B) 成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させる請求項4記載の膜の形成方法。

【請求項6】 請求項1~3いずれか1項記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、(B) 成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させる請求項4記載の膜の形成方法。

【請求項7】 請求項4~6いずれか1項記載の膜の形成方法によって得られる低密度化膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、膜形成用組成物に関する、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜

膜として、誘電率特性、吸水率特性に優れ、CM
P耐性が良好で、塗膜均一性に優れた塗膜が形成可能
で、しかも貯蔵安定性にも優れる膜形成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ(SiO₂)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率でかつクラック耐性に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

【0003】 そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。しかしながら、従来の無機系層間絶縁膜材料の誘電率は、3.0以上であり、高集積化には不充分である。

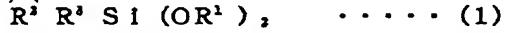
【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、膜厚均一性に優れた塗膜が形成可能で、誘電率特性、吸水率特性に優れ、またCMP耐性が良好で、しかも貯蔵安定性にも優れる膜形成用組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物(以下「化合物(1)」ともいう)、(A-2) 下記一般式(2)で表される化合物(以下「化合物(2)」ともいう)および(A-3) 下記一般式(3)で表される化合物(以下「化合物(3)」ともいう)の群から選ばれた少なくとも1種と、(A-4) 下記一般式(4)で表される化合物(以下「化合物(4)」ともいう)、とを含有するシラン化合物、その加水分解物および/またはその縮合物

(以下、それぞれ、「(A-1)成分」、「(A-2)成分」、「(A-3)成分」、「(A-4)成分」といいう)、



($R^1 \sim R^3$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ
1価の有機基、Rは2価の有機基を示し、sおよびtは
0~1の整数である。)

(B) 一般式 $\text{PEO}_n - \text{R}'$ (ただし、PEOはポリエチレンオキサイド単位、 R' は炭素数5～30の1価の有機基、nは5～50の整数を示す)で表されるポリエーテル、ならびに

(C) アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関する。ここで、(A) 成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、(A-4) 成分は、(A-1) 成分、(A-2) 成分、(A-3) 成分および(A-4) 成分の総量に対して5～50重量%であり、かつ[(A-1) 成分の重量] < [(A-2) 成分の重量]、[(A-3) 成分の重量] < [(A-2) 成分の重量]、であることが好ましい。また、(C) 溶媒として、アルコール系溶媒および/またはケトン系溶媒を用いると、得られる組成物の貯蔵安定性に優れる。次に、本発明は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法に関する。ここで、上記膜の形成方法としては、①上記膜形成用組成物を基板に塗布し、(B) 成分の分解温度未満の温度で加熱して(A) 成分を一部硬化させ、次いで上記(B) 成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させるか、②上記膜形成用組成物を基板に塗布し、(B) 成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させることが好ましい。次に、本発明は、上記膜の形成方法によって得られる低密度化膜に関する。

[0006]

【発明の実施の形態】本発明は、膜を形成するベースポリマーとして、(A)成分〔化合物(1)～(4)、その加水分解物および／またはその縮合物〕を、また多孔質を形成する材料として特定の(B)ポリエーテルを用い、(A)～(B)成分の溶剤として(C)溶媒を用いる。かくて、(A)～(C)成分を含有する本発明の組成物は、貯蔵安定性に優れ、この組成物を、浸漬またはスピンドルコート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布し、そして加熱により、(B)ポリエーテルおよび(C)溶媒の除去と、(A)成分の熱重縮合を行なうと、(A)成分がガラス質または巨大高分子の膜を形成するとともに、(B)ポリエーテルが分解・除去される。

ことにより、微細孔が形成される。得られる膜は、塗膜均一性に優れ、多孔質の低密度膜であり、CMP耐性に優れ、誘電率が低く、低吸水性のため電気的特性の安定性に優れ、層間絶縁膜材料を形成することができる。

【0007】ここで、(A)成分における上記加水分解物とは、上記(A)成分を構成する化合物(1)～(4)に含まれるR¹ O-基すべてが加水分解されてい る必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、(A)成分における上記縮合物は、(A)成分を構成する化合物(1)～(4)の加水分解物のシラノール基が縮合してS i-O-S i結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なるものの混合物などをも包含した概念である。

【0008】以下、本発明に用いられる(A)～(C)成分などについて説明し、次いで、本発明の組成物の調製方法などについて詳述する。

[0009] (A) 成分

(A) 成分は、4～6個のR¹ Oー基を有する化合物
(4) から構成される(A-4)成分を必須成分として使用し、これに(A-1)、(A-2)および/または(A-3)を併用する。本発明において、(A-4)成分を用いることにより、特にCMP耐性が良好となる。上記一般式(1)～(4)において、R¹～R³は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基をである。この1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げができる。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)～(4)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

〔0010〕一般式(1)で表される化合物の具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルージー_n-プロポキシシラン、ジメチルージー_{i s o}-プロポキシシラン、ジメチルージー_n-ブトキシシラン、ジメチルージー_{s e c}-ブトキシシラン、ジメチルージー_{t e r t}-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルージー_n-プロポキシシラン、ジエチルージー_{i s o}-プロポキシシラン、ジエチルージー_n-ブトキシシラン、ジエチルージー_{s e c}-ブトキシシラン、ジエチルージー_{t e r t}-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジー

n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルージ-n-プロポキシシラン、ジ-n-プロピルージ-i so-プロポキシシラン、ジ-n-プロピルージ-n-ブトキシシラン、ジ-n-ブロピルージ-s ec-ブトキシシラン、ジ-n-ブロピルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-ブロピルージフェノキシシラン、ジ-is o-ブロピルジメトキシシラン、ジ-is o-ブロピルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-is o-ブロピルージ-n-ブトキシシラン、ジ-is o-ブロピルージ-s ec-ブトキシシラン、ジ-is o-ブロピルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-is o-ブロピルージフェノキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルージ-i so-ブロポキシシラン、ジ-n-ブチルージ-n-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルージ-s ec-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルージフェノキシシラン、ジ-s ec-ブチルジメトキシシラン、ジ-s ec-ブチルージ-i so-ブロポキシシラン、ジ-s ec-ブチルージ-n-ブトキシシラン、ジ-s ec-ブチルージ-s ec-ブトキシシラン、ジ-s ec-ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-s ec-ブチルージフェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-i so-ブロポキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-n-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-s ec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルージフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルージエトキシシラン、ジフェニルージ-n-ブロポキシシラン、ジフェニルージ-i so-ブロポキシシラン、ジフェニルージ-n-ブトキシシラン、ジフェニルージ-s ec-ブトキシシラン、ジフェニルージ-tert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシランなどが挙げられる。

【0011】また、一般式(2)で表される化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-ブロポキシシラン、メチルトリ-i so-ブロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-s ec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-ブロポキシシラン、エチ

ルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-s ec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、n-ブロピルトリメトキシシラン、n-ブロピルトリエトキシシラン、n-ブロピルトリ-n-ブロポキシシラン、n-ブロピルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブロピルトリ-i so-ブロポキシシラン、n-ブロピルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブロピルトリ-s ec-ブトキシシラン、n-ブロピルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブロピルトリフェノキシシラン、i-ブロピルトリメトキシシラン、i-ブロピルトリエトキシシラン、i-ブロピルトリ-n-ブロポキシシラン、i-ブロピルトリ-n-ブトキシシラン、i-ブロピルトリ-s ec-ブトキシシラン、i-ブロピルトリ-tert-ブトキシシラン、i-ブロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブロポキシシラン、n-ブチルトリ-i so-ブロポキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-s ec-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブロポキシシラン、sec-ブチルトリ-i so-ブロポキシシラン、sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、tert-ブチルトリメトキシシラン、tert-ブチルトリエトキシシラン、tert-ブチルトリ-n-ブロポキシシラン、tert-ブチルトリ-i so-ブロポキシシラン、tert-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、tert-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、tert-ブチルトリフェノキシシラン、tert-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、tert-ブチルトリ-i so-ブロポキシシラン、tert-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、tert-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、tert-ブチルトリフェノキシシランなどのほか、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0012】さらに、一般式(3)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-ブロポキシシラン、テトラ-i so-ブロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、

テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テラフエノキシシランなどが挙げられる。

【0013】化合物(1)～(3)のうち、好ましくは、テラメトキシシラン、テラエトキシシラン、テラ-n-ブロポキシシラン、テラ-i so-ブロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-ブロポキシシラン、メチルトリ-i so-ブロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランであり、特に好ましくは、テラメトキシシラン、テラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランである。これらの化合物(1)～(3)は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0014】一方、上記一般式(4)において、Rは、2価の有機基を示し、sおよびtは0～1の整数を示す。ここで、上記一般式(4)において、2価の有機基としては、アルキレン基、アリーレン基などを挙げることができる。ここで、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～2であり、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。また、一般式(4)において、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフタレン基などを挙げることができる。

【0015】一般式(4)で表される化合物の具体例としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-i-ブロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-t-ブトキシシリル)メタンなどのビス(トリアルコキシリル)メタン類；

【0016】1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-ブロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-i-ブロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)エタンなどの1, 2-ビス(トリアルコキシリル)エタン類；

【0017】1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ-n-ブロポキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブロポキシシリル)メタン、1-(ジ-i-ブロポキシメチルシリル)-1-(トリ-i-ブロポキシシリル)

ル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-t-ブトキシシリル)メタンなどの1-(ジアルコキシメチルシリル)-1-(トリアルコキシリル)メタン類；

【0018】1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブロポキシシリル)エタン、1-(ジ-i-ブロポキシメチルシリル)-2-(トリ-i-ブロポキシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-t-ブトキシシリル)エタンなどの1-(ジアルコキシメチルシリル)-2-(トリアルコキシリル)エタン類；

【0019】ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-ブロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-i-ブロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)メタンなどのビス(ジアルコキシメチルシリル)メタン類；1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-i-ブロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)エタンなどの1, 2-ビス(ジアルコキシメチルシリル)エタン類；

【0020】1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-ブロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-s ec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-ブロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-i-ブロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-s ec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)

ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-s e c-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼンなどのビス(トリアルコキシシリル)ベンゼン類;など挙げることができる。これらの化合物(4)は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0021】上記化合物(4)中では、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタンなどのビス(トリアルコキシシリル)メタン;1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタンなどの1, 2-ビス(トリアルコキシシリル)エタン;1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタンなどの1-(ジアルコキシメチルシリル)-1-(トリアルコキシシリル)メタン;1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタンなどの1-(ジアルコキシメチルシリル)-2-(トリアルコキシシリル)エタン;ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタンなどのビス(ジアルコキシメチルシリル)メタン;1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタンなどの1, 2-ビス(ジアルコキシメチルシリル)エタン;1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンなどのビス(トリアルコキシシリル)ベンゼン;が好ましく、特にビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタンなどのビス(トリアルコキシシリル)メタン;1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタンなどの1, 2-ビス(トリアルコキシシリル)エタンが好ましい。

【0022】上記(A)成分を構成する化合物(1)～(4)を加水分解、縮合させる際に、R¹Oーで表される基1モル当たり、0.25～3モルの水を用いることが好ましく、0.3～2.5モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.25～3モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れが無く、また、加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ないためである。

【0023】(A)成分を構成する化合物(1)～

(4)を加水分解、縮合させる際には、触媒を使用してもよい。この際に使用する触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。

【0024】金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-s e c-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブロボキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-i-ブロボキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-s e c-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブロボキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-i-ブロボキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-ブロボキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-i-ブロボキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-s e c-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブロボキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-i-ブロボキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-s e c-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブロボキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-i-ブロボキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)チタン、

ト) ピス (エチルアセトアセテート) チタン、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) チタンなどのチタンキレート化合物;

【0025】トリエトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリー n -ブロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリー i -ブロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリー $s\acute{e}c$ -ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリー t -ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジエトキシ・ピス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジー n -ブロポキシ・ピス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジー i -ブロポキシ・ピス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジー n -ブトキシ・ピス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジー $s\acute{e}c$ -ブトキシ・ピス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジー t -ブトキシ・ピス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ- n -ブロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ- i -ブロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ- n -ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ- t -ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリー n -ブロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリー i -ブロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリー $s\acute{e}c$ -ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリー t -ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ピス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジー i -ブロポキシ・ピス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジー n -ブトキシ・ピス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジー $s\acute{e}c$ -ブトキシ・ピス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジー t -ブトキシ・ピス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ- n -ブロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ- i -ブロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ- n -ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ- $s\acute{e}c$ -ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ- t -ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テト

ラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ピス (アセチルアセトナート) ピス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物; 【0026】トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物;などを挙げることができる。

【0027】有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ベンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げができる。

【0028】有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどを挙げができる。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げができる。

【0029】これら触媒のうち、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくは、有機酸を挙げができる。有機酸としては、特に酢酸、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸が好ましい。触媒として、有機酸を用いると、加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少なく好ましい。これらの触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0030】上記触媒の使用量は、化合物(1)～(4)のR¹ O-で表される基の総量1モルに対して、通常、0.00001～0.05モル、好ましくは0.00001～0.01モルである。

【0031】(A) 成分が、化合物(1)～(4)の縮合物である場合には、その分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、500～300,000、好ましくは、500～200,000、さらに好ましくは1,000～100,000程度である。

【0032】また、(A)成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、(A-4)成分は、(A-1)成分、(A-2)成分、(A-3)成分および(A-4)成分の総量に対して5~50重量%、好ましくは5~45重量%、さらに好ましくは10~45重量%であり、かつ[(A-1)成分の重量] < [(A-2)成分の重量]、[(A-3)成分の重量] < [(A-2)成分の重量]である。(A-4)成分が5重量%未満では、得られる塗膜の機械的強度が低下し、またCMP耐性が不良となり、一方、50重量%を超えると、吸水性が高くなり得られる塗膜の電気的特性が低下する。また、[(A-1)成分の重量] < [(A-2)成分の重量]、[(A-3)成分の重量] < [(A-2)成分の重量]を満たさないと、得られる塗膜の機械的強度が劣る。なお、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物(1)~(4)のSiOR¹基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に結合してシロキサン構造となったものをいう。

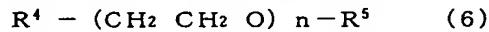
【0033】(B)ポリエーテル

(B)ポリエーテルとしては、下記一般式(5)で表されるポリオキシエチレン系ポリマーである。



(ただし、PEOはポリエチレンオキサイド単位、R'は炭素数5~30の1価の有機基、nは5~50の整数を示す。)

【0034】この(B)ポリエーテルのさらに詳細な構造は、下記一般式(6)で表される。



[式中、R⁴はヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、トリアルコキシシリル基、(トリアルコキシリル)アルキル基を表し、この場合、アルコキシ基の炭素数は5以下であり、R⁵は炭素数5~30の1価の有機基を表し、nは5~50の整数を示す。]

【0035】上記一般式(6)において、R⁴としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、トリメトキシシロキシ基、トリエトキシシロキシ基、トリプロポキシシロキシ基、トリメトキシシリルメトキシ基、トリエトキシシリルメトキシ基、2-トリメトキシシリルエトキシ基、2-トリエトキシシリルエトキシ基、3-トリメトキシシリルプロポキシ基、3-トリエトキシシリルプロポキシ基などを挙げることができ、好ましくはヒドロキシル基、メトキシ基を挙げることができ、特に好ましくはヒドロキシル基を挙げることができる。また、上記一般式(6)において、1価の有機基であるR⁵としては、アルキル基、アルキルフェニル基、アルコキシカルボニル基などを挙げができる。ここで、アルキル基としては、炭素数5~30のアルキル基を挙げることができ、好ましくは直鎖アルキル基を挙げができる。アルキルフェニル基としては、炭素数1~24のアルキル基を有する

フェニル基を挙げることができ、好ましくは直鎖アルキル基をパラ位に有するアルキル基を挙げができる。アルコキシカルボニル基としては、炭素数5~30のアルコキシカルボニル基を挙げることができ、好ましくは直鎖アルコキシカルボニル基を挙げができる。

【0036】一般式(6)で表される(B)ポリエーテルの具体例としては、ポリエチレングリコールモノペンチルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ポリエチレングリコールモノペプチルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクチルエーテル、ポリエチレングリコールモノノニルエーテル、ポリエチレングリコールモノデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノウンデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノドデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノテトラデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノペンタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキサデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘプタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノノナデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノイコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘニコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノドコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノテトラコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノペンタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキサコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘプタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノノナコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリアコンタニルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキルエーテル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、ブロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキルエーテル誘導体；

【0037】ポリエチレングリコールモノ-p-メチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-エチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-プロピルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ブチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ペンチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘキシルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ペプチルフェニルエーテル、

ルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-オクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-デカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ウンデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ドデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-トリデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-テトラデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ペンタデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘキサデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-オクタデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ノナデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-イコサンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘニコサンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ドコサニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-トリコサニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-テトラコサニルフェニルエーテルなどのポリエチレングリコール-p-アルキルフェニルエーテル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコール-p-アルキルフェニルエーテル誘導体；
【0038】ポリエチレングリコールモノペンタン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘキサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタン酸エステル、ポリエチレングリコールモノノナン酸エステル、ポリエチレングリコールモノデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノウニデンカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノドデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノテトラデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノペンタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘキサデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノノナデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノイコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘニコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノドコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノテトラコサン酸エステル、

酸エステル、ポリエチレングリコールモノペントカサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘキサコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノノナコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリアコンタン酸エステルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エステル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エステル誘導体などを挙げることができる。

【0039】本発明において、上記(B)ポリエーテルを用いると、得られる塗膜の密度が低くなり低誘電となるとともに、塗膜の膜厚均一性が極めて良好となるため、微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましい。

(B) ポリエーテルのポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、300～3,000、好ましくは300～2,500である。

【0040】(B) ポリエーテルの使用量は、(A) 成分(完全加水分解縮合物換算)100重量部に対し、通常、1～80重量部、好ましくは5～65重量部である。1重量部未満では、誘電率を下げる効果が小さく、一方、80重量部を超えると、機械的強度が低下する。

【0041】(C) 溶媒

本発明の膜形成用組成物は、(A)成分および(B)ポリエーテルを、(C)アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の溶媒に溶解または分散してなる。

【0042】ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、i-ブロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサンノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサンノール、2-エチルブタノール、sec-ヘブタノール、ヘブタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサンノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘブタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘブタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサンノール、メチルシクロヘキサンノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサンノール、ベンジルアルコール、

ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；
【0043】エチレングリコール、1, 2-プロピレン
 グリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジ
 オール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2,
 4、ヘキサンジオール-2, 5、ヘプタンジオール-
 2, 4、2-エチルヘキサンジオール-1, 3、ジエチ
 レングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチ
 レングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価ア
 ルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテ
 ル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレ
 ナグリコールモノブロピルエーテル、エチレングリコール
 モノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシル
 エーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、
 エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、
 ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレ
 ナグリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール
 モノブロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチ
 ルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテ
 ル、ブロピレングリコールモノメチルエーテル、ブロピ
 レングリコールモノエチルエーテル、ブロピレングリコ
 ゲルモノブロピルエーテル、ブロピレングリコールモノ
 ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエ
 テル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、
 ジプロピレングリコールモノブロピルエーテルなどの多
 価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0044】これらのアルコール系溶媒のうち、n-ブ
 ロパノール、i-ブロパノール、n-ブタノール、i-
 ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-
 ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノ
 ソール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-
 メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペ
 ンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノ
 ソール、ブロピレングリコールモノメチルエーテル、ブ
 ロピレングリコールモノエチルエーテル、ブロピレング
 リコールモノブロピルエーテル、ブロピレングリコール
 モノブチルエーテルなどが好ましい。

【0045】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチル
 エチルケトン、メチル-n-ブロピルケトン、メチル-
 n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチ
 ルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-
 ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-
 ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノ
 ン、2-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、2, 4-
 ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノ
 ン、フェンチョンなどのほか、アセチルアセトン、2,
 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-
 ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オク
 タンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナ

ジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、2,
 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、
 1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロー-2, 4-ヘ
 プタンジオンなどのβ-ジケトン類などが挙げられる。
 これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に
 使用してもよい。

【0046】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N
 -メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミ
 ド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルム
 アミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,
 N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、
 N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルプロピオン
 アミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリ
 ン、N-ホルミルピペリジン、N-ホルミルピロリジ
 ン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルピペリジ
 ン、N-アセチルピロリジンなどが挙げられる。これらの
 アミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用
 してもよい。

【0047】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボ
 ネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチ
 ル、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ
 -バレロラクトン、酢酸n-ブロピル、酢酸i-ブロピ
 ル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブ
 チル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸
 3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エ
 チルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、
 酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸
 n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢
 酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチ
 レングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリ
 コールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコール
 モノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ
 n-ブチルエーテル、酢酸ブロピレングリコールモノエチ
 ルエーテル、酢酸ブロピレングリコールモノブロピルエ
 テル、酢酸ブロピレングリコールモノブチルエーテル、酢
 酸ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジ
 ブロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリ
 コール、酢酸メトキシトリグリコール、ブロピオン酸エ
 チル、ブロピオン酸n-ブチル、ブロピオン酸i-アミ
 ル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸
 メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミ
 ル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジ
 エチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1
 種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。以上の
 (C) 溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用す
 ることができる。

【0048】なお、(C) 溶媒として、アルコール系溶
 媒および/またはケトン系溶媒を用いると、塗布性が良
 好でかつ貯蔵安定性に優れた組成物が得られる点で好ま

しい。

【0049】本発明の膜形成用組成物は、上記の(C)溶媒を含有するが、(A)成分を構成する化合物(1)～(4)を加水分解および/または縮合する際に、同様の溶媒を使用することができる。

【0050】具体的には、(A)成分を構成する化合物(1)～(4)を溶解させた溶媒中に水または上記(C)溶媒で希釈した水を断続的あるいは連続的に添加する。この際、触媒は、溶媒中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、通常、0～100℃、好ましくは15～90℃である。

【0051】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30mμ、好ましくは10～20mμ、固形分濃度が10～40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。界面活性剤としては、例えば、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系界面活性剤、含フッ素界面活性剤などを挙げることができる。

【0052】膜形成用組成物の調製方法

本発明の膜形成用組成物を調製するに際しては、例えば、(C)溶媒中、(A)成分を構成する化合物(1)～(4)を混合して、水を連続的または断続的に添加して、加水分解し、縮合し、(A)成分を調製したのち、これに(B)ポリエーテルを添加すればよく、特に限定されない。

【0053】本発明の組成物の調製方法の具体例としては、下記①～④の方法などを挙げることができる。

① (A)成分を構成する化合物(1)～(4)、および(C)溶媒からなる混合物に、所定量の水を加えて、加水分解・縮合反応を行ったのち、(B)成分を混合する方法。

② (A)成分を構成する化合物(1)～(4)および(C)成分からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行なったのち、(B)成分を混合する方法。

③ (A)成分を構成する化合物(1)～(4)、(B)成分および(C)成分からなる混合物に、所定量の水を

加えて加水分解・縮合反応を行う方法。

④ (A)成分を構成する化合物(1)～(4)、(B)成分および(C)成分からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行なう方法。

【0054】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2～30重量%であると、塗膜の膜厚が適當な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要で有れば、濃縮や上記(C)溶媒による希釈によって行われる。また、本発明の組成物は、貯蔵安定性に優れ、例えば、ガラス製密閉容器中、40℃で1ヶ月放置前後の塗布膜厚の変化を測定した場合、その変化率が10%以内である。

【0055】本発明の組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては、半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられる。また、塗布方法としては、スピンドル、ディッピング、ローラープレードなどが挙げられる。本発明の組成物は、特にシリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの上に塗布され、絶縁膜とすることに適している。

【0056】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1～3μm程度の塗膜を形成することができる。形成する塗膜の厚さは、通常、0.2～20μmである。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空中、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行なうことができる。この加熱方法としては、形成した塗膜を、①上記(B)成分の分解温度未満の温度で加熱して(A)成分を一部硬化させ、次いで上記(B)成分の分解温度以上の温度から最終硬化温度まで加熱し、低密度の硬化物とする方法、②上記(B)成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させ、低密度の硬化物とする方法などが挙げられる。

【0057】また、上記の(A)成分の硬化速度と(B)成分の分解速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。通常、(B)成分の分解温度は、通常、200～400℃、好ましくは200～350℃であるので、塗膜は最終的にはこの温度以上に加熱される工程を含む。この工程は、減圧状態もしくは不活性ガス下で行われるのが好ましい。

【0058】このようにして得られる本発明の低密度化膜は、膜密度が、通常、0.35～1.2g/cm³、好ましくは0.4～1.1g/cm³、さらに好ましく

は0.5~1.0 g/cm³である。0.35 g/cm³未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1.2 g/cm³を超えると、低誘電率が得られない。この膜密度の調整は、本発明における膜形成用組成物中の(B)成分の含有量により、容易に調整することができる。

【0059】また、本発明の低密度化膜は、吸水性が低い点に特徴を有し、たとえば、塗膜を127°C、2.5 atm、100%RHの環境に1時間放置した場合、放置後の塗膜のIRスペクトル観察からは塗膜への水の吸着は認められない。この吸水性は、本発明における膜形成用組成物中の(A-4)成分の含有量を本発明記載の範囲とすることで達成することができる。

【0060】さらに、本発明の低密度化膜の誘電率は、低誘電率であり、通常、2.6~1.2、好ましくは2.5~1.2、さらに好ましくは2.4~1.2である。この誘電率は、本発明の塗膜形成用組成物中の(B)成分の含有量により調整することができる。

【0061】本発明の低密度化膜は、膜厚均一性が極めて良好な点に特徴を有する。例えば、本膜形成用組成物を8インチシリコンウエハ上にスピンドルコーターを用いて塗布後、大気中80°Cで5分間、次いで窒素下200°Cで5分間加熱したのち、さらに真空中で340°C、360°C、380°Cの順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空中425°Cで1時間加熱して塗膜を形成する。得られた膜の膜厚を、光学式膜厚計(Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200)を用いて塗膜面内で50点測定した場合、3σ(σ:標準偏差)が2%未満であり、極めて膜厚均一性が良好で微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましい。この極めて良好な膜厚均一性は、本発明における(B)成分を用いることで達成できる。

【0062】本発明の低密度膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度、CMP耐性などに優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

【0063】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。また、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。

【0064】実施例1

(A) 成分の調製：メチルトリメトキシシラン243.6 g (完全加水分解縮合物換算: 120.0 g)、1,

2-ビス(トリエトキシシリル)エタン214.5 g (完全加水分解縮合物換算: 80.0 g)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル559.3 g、メチル-n-ペンチルケトン239.7 g の混合溶液に、マレイン酸1.0 g (触媒/R¹O基の総モル数=0.001 mol比)を水162.0 g (H₂O/R¹Oの総モル数=1.0 mol比)に溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60°Cで2時間反応させたのち、減圧下で全溶液量1,000 gとなるまで濃縮し、固体分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製：上記で得たポリシロキサンゾル100 g (固体分20 g)に、ポリエチレングリコールモノウニデカン酸エステル(オキシエチレン繰り返し数=10)8.6 gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウエハ上にスピンドルコート法により塗布し、大気中80°Cで5分間、次いで窒素下200°Cで5分間加熱したのち、さらに真空中で340°C、360°C、380°Cの順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空中425°Cで1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。さらに、得られた組成物および膜を、下記のとおり評価した。結果を表1に示す。

【0065】膜形成用組成物の評価

1. 貯蔵安定性

本発明における膜形成用組成物80mlを容量100mlのガラス製ねじ口瓶に入れて密閉し、40°Cオートクレーブ中で1ヶ月放置した。放置前後のサンプルを2500 rpm、31秒のスピンドルコート条件で塗布し、上記実施例1記載の方法で焼成した時の膜厚を光学式膜厚計(Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200)にて測定し、その変化率{[(放置後のサンプルの膜厚-放置前のサンプルの膜厚)/放置前のサンプルの膜厚]×100}を算出し、下記基準にて評価した。

○: 膜厚変化率<10%

×: 膜厚変化率≥10%

【0066】2. 膜厚均一性

膜形成用組成物を、8インチシリコンウエハ上に、スピンドルコートを用いて、回転数2,500 rpm、31秒の条件で塗布した。その後、上記実施例1記載の方法で焼成した時の膜厚を、光学式膜厚計(Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200)を用いて塗膜面内で50点測定した。得られた膜厚の3σ(σ:標準偏差)を計算し、下記基準で評価した。

○: 塗膜の3σが2%未満

×: 塗膜の3σが2%以上

【0067】3. 誘電率

得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ誘電率測定用サンプルを作成した。該サ

ンブルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード（株）製、HP16451B電極およびHP4284AプレシジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の誘電率を測定した。結果を表1に示す。

【0068】4. 膜密度

密度は、膜の膜厚と膜の面積から求めた体積と、膜の重量から算出した。

5. 弹性率

得られた膜を、ナノインデンターXP（ナノインスツルメント社製）を用いて、連続剛性測定法により測定した。

【0069】6. 吸水性

得られた塗膜を127°C、2.5atm、100%RHの環境に1時間放置し、放置後の塗膜のIRスペクトルを観察した。放置前の塗膜のIRスペクトルと比較して、3,500cm⁻¹付近のH₂Oに起因する吸収の有無を観察し、吸水性を下記基準に従い評価した。

○：吸収無し

×：吸収有り

【0070】7. CMP耐性

得られた膜を、以下の条件で研磨した。

スラリー：シリカー過酸化水素系

研磨圧力：300g/cm²

研磨時間：60秒

評価は、以下の基準にて行った。

○：変化なし

△：一部にはがれやキズがある。

×：全て剥がれる。

【0071】実施例2

(A) 成分の調製；テトラメトキシシラン50.7g（完全加水分解縮合物換算：20.0g）、メチルトリメトキシシラン162.4g（完全加水分解縮合物換算：80.0g）、ジメチルジメトキシシラン32.4g（完全加水分解縮合物換算：20.0g）、1,2-ビス（トリエトキシシリル）メタン230.5g（完全加水分解縮合物換算：80.0g）、プロピレングリコールモノメチルエーテル798.9gの混合溶液に、シユウ酸0.9g（触媒/R¹O基の総モル数=0.001mol比）を水171.3g（H₂O/R¹Oの総モル数=1.0mol比）に溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60°Cで2時間反応させたのち、減圧下で全溶液量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製；上記で得たポリシロキサンゾル100g（固形分20g）に、ポリエチレングリコールモノウンデカン酸エステル（オキシエチレン繰り返し数=10）10.8gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウェハ上にスピンドルコート法により塗布し、大気中80°Cで5分間、次いで窒素下200°Cで5分間加熱したのち、さらに真空下で340°C、360°C、380°Cの順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425°Cで1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

°Cで5分間、次いで窒素下200°Cで5分間加熱したのち、さらに真空下で340°C、360°C、380°Cの順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425°Cで1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0072】実施例3

(A) 成分の調製；テトラメトキシシラン101.3g（完全加水分解縮合物換算：40.0g）、メチルトリメトキシシラン203.0g（完全加水分解縮合物換算：100.0g）、1,2-ビス（トリエトキシシリル）エタン160.9g（完全加水分解縮合物換算：60.0g）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル783.2g、ジ-i-ブロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン（触媒/R¹O基の総モル数=0.004mol比）の混合溶液に、水177.5g（H₂O/R¹O基の総モル数=1.0mol比）を60°C加温下で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60°Cで2時間反応させたのち、アセチルアセトン100.0gを加え、その後、減圧下で全溶液量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製；上記で得たポリシロキサンゾル100g（固形分20g）に、ポリエチレングリコールモノウンデカン酸エステル（オキシエチレン繰り返し数=10）8.6gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウェハ上にスピンドルコート法により塗布し、大気中80°Cで5分間、次いで窒素下200°Cで5分間加熱したのち、さらに真空下で340°C、360°C、380°Cの順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425°Cで1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0073】比較例1

実施例1において、ポリエチレングリコールモノウンデカン酸エステル（オキシエチレン繰り返し数=10）を使用しない以外は、実施例1と同様にして組成物を製造し、基板に塗布し加熱して、膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。

結果を表1に示す。

【0074】比較例2

実施例1において、プロピレングリコールモノプロピルエーテル559.3g、メチル-n-ペンチルケトン239.7gを使用せず、代わりにテトラヒドロフラン799.0gを使用する以外は、実施例1と同様にして組成物を製造し、基板に塗布し加熱して膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0075】比較例3

実施例1において、ポリエチレングリコールモノウンデ

カン酸エステル（オキシエチレン繰り返し数=10）
8.6 gを使用せず、代わりにポリメチルメタクリレート樹脂（分子量20,000）を使用する以外は、実施例1と同様にして組成物を製造し、基盤に塗布し加熱して膜を形成した。

て膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0076】

【表1】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
貯蔵安定性	○	○	○	○	×	○
膜厚均一性	○	○	○	○	○	×
誘電率	2.4	2.2	2.4	3.0	2.4	2.5
膜密度 (g/cm ³)	1.2	1.0	1.2	1.7	1.2	1.3
弾性率 (GPa)	4.7	3.9	4.3	9.5	4.5	3.9
吸水性	○	○	○	○	×	○
CMP耐性	○	○	○	○	○	△

【0077】

【発明の効果】本発明によれば、貯蔵安定性に優れ、得られる膜が均一であり、低密度、低誘電率、低吸水性

で、CMP耐性に優れた、膜形成用組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 林 英治

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 塩田 淳

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 山田 欣司

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J038 DF022 DL021 DL031 JC32

KA06 NA21 PA19 PB09

5F058 AA04 AA10 AC03 AF04 AG01

AH01 AH02 BA07 BA20 BC05

BF46 BH01 BJ01 BJ02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.